

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Masato KOYAMA, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: SEMICONDUCTOR DEVICE AND METHOD OF MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §120**.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119(e)**:
Application No. Date Filed

- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119**, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2002-353964	December 5, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
☐ are submitted herewith
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Marvin J. Spivak

Registration No. 24,913

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

0351039

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 2 月 5 日
Date of Application:

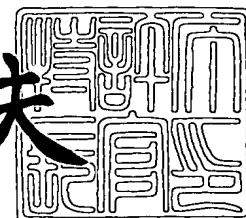
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 5 3 9 6 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 5 3 9 6 4]

出 願 人 株 式 会 社 東 芝
Applicant(s):

2 0 0 3 年 7 月 3 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 0 5 9 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 A000205488

【提出日】 平成14年12月 5日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/30

【発明の名称】 半導体装置および半導体装置の製造方法

【請求項の数】 11

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝横浜事業所内

 【氏名】 小山 正人

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝横浜事業所内

 【氏名】 西山 彰

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝横浜事業所内

 【氏名】 中崎 靖

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研究開発センター内

 【氏名】 鈴木 正道

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研究開発センター内

 【氏名】 上牟田 雄一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝横浜事業所内

【氏名】 金子 明生

【特許出願人】

【識別番号】 000003078

【氏名又は名称】 株式会社 東芝

【代理人】

【識別番号】 100058479

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴江 武彦

【電話番号】 03-3502-3181

【選任した代理人】

【識別番号】 100084618

【弁理士】

【氏名又は名称】 村松 貞男

【選任した代理人】

【識別番号】 100068814

【弁理士】

【氏名又は名称】 坪井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100091351

【弁理士】

【氏名又は名称】 河野 哲

【選任した代理人】

【識別番号】 100088683

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 誠

【選任した代理人】

【識別番号】 100070437

【弁理士】

【氏名又は名称】 河井 将次

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体装置および半導体装置の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板、および

前記基板に形成されたソース・ドレイン領域と、ゲート絶縁膜を介して前記基板上に形成されたゲート電極とを含むMISFETを具備し、

前記ゲート絶縁膜は、金属－酸素－窒素結合連鎖を含有する金属酸窒化膜からなることを特徴とする半導体装置。

【請求項 2】 基板、および

前記基板に形成されたソース・ドレイン領域と、ゲート絶縁膜を介して前記基板上に形成されたゲート電極とを含むMISFETを具備し、

前記ゲート絶縁膜は、金属－酸素－窒素結合連鎖およびシリコン－酸素－窒素結合連鎖の少なくとも一方を含有する窒化金属シリケート膜からなることを特徴とする半導体装置。

【請求項 3】 前記ゲート絶縁膜に含有される金属は、Zr、Hf、Ti、およびランタノイド金属からなる群から選択される少なくとも一種を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の半導体装置。

【請求項 4】 前記ゲート絶縁膜における窒素濃度は、15原子%以上30原子%以下であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の半導体装置。

【請求項 5】 基板上に金属酸化膜を形成する工程、

前記金属酸化膜を700℃以上900℃以下の温度で熱処理する工程、

前記熱処理後の金属酸化膜に励起状態の窒素を用いて窒素を添加して、金属－酸素－窒素結合連鎖を有する金属酸窒化膜からなるゲート絶縁膜を得る工程、および

前記ゲート絶縁膜上にゲート電極を形成する工程
を具備することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 6】 基板上に金属シリケート膜を形成する工程、

前記金属シリケート膜を700℃以上900℃以下の温度で熱処理する工程、

前記熱処理後の金属シリケート膜に励起状態の窒素を用いて窒素添加して、金属-酸素-窒素結合連鎖およびシリコン-酸素-窒素結合連鎖の少なくとも一方を有する窒化金属シリケート膜からなるゲート絶縁膜を得る工程、および

前記ゲート絶縁膜上にゲート電極を形成する工程
を具備することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 7】 励起状態の窒素の存在下、CVD法を用いて金属-酸素-窒素結合連鎖を有する金属酸窒化膜からなるゲート絶縁膜を基板上に形成する工程、および

前記ゲート絶縁膜上にゲート電極を形成する工程
を具備することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 8】 励起状態の窒素の存在下、CVD法を用いて金属-酸素-窒素結合連鎖およびシリコン-酸素-窒素結合連鎖の少なくとも一方を有する窒化金属シリケート膜からなるゲート絶縁膜を基板上に形成する工程、および

前記ゲート絶縁膜上にゲート電極を形成する工程
を具備することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 9】 前記ゲート電極を形成する工程の前に、前記ゲート絶縁膜を 1×10^{-3} Torr 以下の酸素分圧のもとで熱処理する工程を具備することを特徴とする請求項 5 ないし 8 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 10】 前記ゲート電極を形成する工程は、前記ゲート絶縁膜の形成に連続して行なわれることを特徴とする請求項 5 ないし 8 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 11】 前記ゲート絶縁膜に含有される金属は、Zr、Hf、Ti、およびランタノイド金属からなる群から選択される少なくとも一種を含有することを特徴とする請求項 5 ないし 10 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体装置の製造方法に係り、特にMIS電界効果トランジスタ（

MISFET)を備える半導体装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

サブ0.1 μ m世代のCMOS (Complementaly Metal-Oxide-Semiconductor) デバイスにおけるゲート絶縁膜は、SiO₂換算で1.5nm以下の性能が要求されている。しかしながら、従来から用いられてきたゲート絶縁膜材料であるSiO₂は、厚さが1.5nmになると直接トンネル電流のために絶縁膜とは呼べない、導電体的な振る舞いを示すようになる。極薄膜化に伴う絶縁特性の著しい劣化は、消費電力の増加につながるため、SiO₂は将来のデバイスでのゲート絶縁膜としての実用が不可能とされている。

【0003】

そこで、SiO₂よりも比誘電率の高い材料 (High- κ 材料) を利用し、物理膜厚を厚くすることでリーク電流を抑えながら低いSiO₂換算膜厚を実現する、いわゆるHigh- κ ゲート絶縁膜技術の開発がさかんに行なわれている。こうしたHigh- κ ゲート材料は、それらが金属酸化物であるが故に、高温熱処理により結晶化しやすいという大きな課題を有する。ゲート絶縁膜が結晶化すると、ゲートリーク電流の増大、不純物拡散増加、比誘電率の劣化などのような現象が発生し、これらの現象はデバイス電気的特性の劣化に直結する。

【0004】

High- κ 材料結晶化を防ぐ手法として、膜への窒素添加が有効であることが見出されている。これまで、Hfシリケート、ZrO₂、HfO₂、およびTa₂O₅等のHigh- κ 材料へ窒素を添加することによって、高温におけるHigh- κ 材料結晶化を抑制できることが判明している。

【0005】

従来法により形成されたHfO₂膜中の窒素原子は、金属原子としてのHf原子のみと結合して存在する (例えば、非特許文献1参照)。この事実、以下の様な問題を引き起こすと推測される。High- κ 材料を構成する金属原子は、窒素原子と結合すると例外なしに導電性が上昇するので、金属酸化物における

金属-窒素結合は、膜の絶縁性を著しく劣化させることが予測される。実際、 TiN および TaN などは導電性物質としてよく知られており、 LSI において導電膜として用いられている。

【0006】

仮に、窒素添加 HfO_2 膜中の金属-窒素といった導電性の結合を許容したとして、次に考えなくてはならないのは、こうした結合の耐熱性である。一般的な HfO_2 材料は、成膜後に比較的高い温度での後熱処理を必須とする。これは主に膜中の格子欠陥等を修復するためである。金属-窒素結合は、熱処理、特に酸素が存在する条件下での熱処理にきわめて弱く、金属-窒素結合として存在していた窒素は、結果として膜外へ放出されてしまう。窒素添加 HfO_2 膜の場合、 LSI 工程においては比較的低温と考えられる $650^{\circ}C$ の熱処理を施した場合でも、膜中の窒素は実質的に全て膜外へ飛散することが報告されている（例えば、非特許文献1参照）。

【0007】

窒素が添加される対象が金属シリケートの場合には、窒素原子は Si 原子と結合する（例えば、非特許文献2参照）。 SiN は通常知られているように絶縁体なので、シリコン-窒素結合が膜中に存在していたところで絶縁性の点では問題ない。

【0008】

しかしながら、これは金属原子のシリコン原子に対する比が比較的小さい場合（低金属比率）にのみ許されることである。窒化金属シリケートにおいて、窒素原子は Si 原子のみと結合し、金属-窒素結合は存在せずに金属-酸素結合のみが存在すると仮定すると、低金属比率の場合にはシリコン原子と酸素原子の結合が部分的に許される。このため、シリコン-酸素-金属の橋渡しができ、膜を構成するネットワークが形成される。これに対して高金属比率では、全てのシリコン原子が窒素原子と結合することによって、シリコン-酸素-金属の橋渡しができず、膜はネットワークを形成できない。こうした構造は、シリコン窒化物と金属酸化物とが何等原子結合を介さずに混ざり合った構造、いわゆる相分離状態であることから、その後に行なわれる高温工程で容易に結晶化することが予測され

る。

【0009】

窒素濃度を低減することによって、酸素原子と結合するシリコン原子を確保することが考えられるものの、結晶化抑制のためには一定量の窒素が必要とされる。したがって、高金属比率の条件下ではシリコン-酸素結合を形成する余地はないと推測される。金属元素と窒素原子との結合を許せば、シリコン-窒素-金属という橋渡しによってネットワークを形成することができる。ただし、金属-窒素結合が膜の絶縁性を著しく劣化させ、よしんばこれを認めたとしても、すでに説明したように、金属-窒素結合の耐酸化性が極めて弱いことから、熱処理後には金属-酸素結合となってしまう。

【0010】

なお、金属シリケートにプラズマ窒化を施すことによって、NSi₃成分に加えて、より束縛エネルギーの高い窒素結合が形成されることが報告されている（例えば、非特許文献3参照）。こうした結合状態の窒素は、窒素添加後の熱処理によってアニールアウトしてしまう。すなわち、1000℃での熱処理を施した後も膜中に残存する耐熱性の高い窒素結合状態は、未だ得られていないのが現状である。

【0011】

【非特許文献1】

Appl. Phys. Lett. 81. 2593 (2002)

【0012】

【非特許文献2】

Appl. Phys. Lett. 80. 3183 (2002)

【0013】

【非特許文献3】

Extended Abstracts of the 2002
Int. Conf. on Solid State Devices and
Materials, 2002, p742

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

上述したように、従来の金属酸窒化膜あるいは窒化金属シリケートにおいては、窒素原子は金属原子と結合して、耐酸化性が弱く導電性の高い金属－窒素結合として存在していた。窒化金属シリケートの場合には、金属－窒素結合以外の状態で窒素原子が存在し得るが、金属原子の濃度が比較的高い組成領域ではこうした結合は不可能であった。

【0015】

このように、High- κ 材料の結晶化抑制のために導入される窒素により形成される金属との結合が、ゲート絶縁膜の性能を大きく劣化させるおそれがある。

【0016】

本発明は上述の問題点を鑑みてなされたものであり、その目的は、絶縁性に優れ、高濃度で金属を含有しても結晶化を抑制可能な金属酸窒化膜または窒化金属シリケート膜からなるゲート絶縁膜を具備したMISFET型電界効果トランジスタを有する半導体装置、およびその製造方法を提供することにある。

【0017】**【課題を解決するための手段】**

本発明の一態様にかかる半導体装置は、基板、および
前記基板に形成されたソース・ドレイン領域と、ゲート絶縁膜を介して前記基板上に形成されたゲート電極とを含むMISFETを具備し、
前記ゲート絶縁膜は、金属－酸素－窒素結合連鎖を含有する金属酸窒化膜からなることを特徴とする。

【0018】

本発明の他の態様にかかる半導体装置は、基板、および
前記基板に形成されたソース・ドレイン領域と、ゲート絶縁膜を介して前記基板上に形成されたゲート電極とを含むMISFETを具備し、
前記ゲート絶縁膜は、金属－酸素－窒素結合連鎖およびシリコン－酸素－窒素結合連鎖の少なくとも一方を含有する窒化金属シリケートからなることを特徴とする。

【0019】

本発明の一態様にかかる半導体装置の製造方法は、基板上に金属酸化膜を形成する工程、

前記金属酸化膜を700℃以上900℃以下の温度で熱処理する工程、

前記熱処理後の金属酸化膜に励起状態の窒素を用いて窒素を添加して、金属－酸素－窒素結合連鎖を有する金属酸窒化膜からなるゲート絶縁膜を得る工程、および

前記ゲート絶縁膜上にゲート電極を形成する工程を具備することを特徴とする。

【0020】

本発明の他の態様にかかる半導体装置の製造方法は、基板上に金属シリケート膜を形成する工程、

前記金属シリケート膜を700℃以上900℃以下の温度で熱処理する工程、

前記熱処理後の金属シリケート膜に励起状態の窒素を用いて窒素添加して、金属－酸素－窒素結合連鎖およびシリコン－酸素－窒素結合連鎖の少なくとも一方を有する窒化金属シリケート膜からなるゲート絶縁膜を得る工程、および

前記ゲート絶縁膜上にゲート電極を形成する工程を具備することを特徴とする。

【0021】

本発明の他の態様にかかる半導体装置の製造方法は、励起状態の窒素の存在下、CVD法を用いて金属－酸素－窒素結合連鎖を有する金属酸窒化膜からなるゲート絶縁膜を基板上に形成する工程、および

前記ゲート絶縁膜上にゲート電極を形成する工程を具備することを特徴とする。

【0022】

本発明の他の態様にかかる半導体装置の製造方法は、励起状態の窒素の存在下、CVD法を用いて金属－酸素－窒素結合連鎖およびシリコン－酸素－窒素結合連鎖の少なくとも一方を有する窒化金属シリケート膜からなるゲート絶縁膜を基板上に形成する工程、および

前記ゲート絶縁膜上にゲート電極を形成する工程を具備することを特徴とする。

【0023】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態を説明する。

【0024】

本発明の実施形態にかかる半導体装置のゲート絶縁膜は、特定の結合状態の窒素原子を含有する金属酸窒化膜あるいは窒化金属シリケート膜を含む。窒素原子は、金属酸窒化膜の場合には、酸素原子を介して金属原子に結合し、窒化金属シリケート膜の場合には、酸素原子を介して金属原子またはシリコン原子に結合する。

【0025】

ゲート絶縁膜中に含有される金属としてHfを例に挙げて、金属酸窒化膜および窒化金属シリケート膜中における窒素原子の結合状態を説明する。

【0026】

本発明の実施形態にかかる半導体装置のゲート絶縁膜を構成する金属酸窒化膜中の窒素原子の結合状態を、図1に模式的に示す。図示するように、窒素原子は金属原子としてのHf原子に直接結合するのではなく、間に酸素原子を介して金属-酸素-窒素結合連鎖を形成する。

【0027】

金属-酸素-窒素結合連鎖における窒素原子は、従来例の金属-窒素結合と比較して飛躍的に耐熱性が向上する。こうした結合連鎖を含有する金属酸窒化膜における結合エネルギーを図2に示す。図2(a)は堆積直後の結合エネルギーを示し、図2(b)は、LSIプロセスの標準的な熱工程である1000℃30秒間の熱処理後における結合状態を示す。図2(b)において402~403eV近傍にみられるピークは、窒素-窒素結合、窒素-酸素結合の存在を表わすものである。このことから、金属-酸素-窒素という結合は、1000℃での熱処理後にも膜中に残存することが明らかである。

【0028】

図3には、従来例の窒素添加HfO₂内部の原子結合を模式的に示す。この例は、Appl. Phys. Lett. 81, 2593 (2002)に記載されている窒素添加HfO₂に相当する。図示するように、膜中の窒素原子はHf原子と結合しており、このHf-N結合がHfO₂の結晶化を抑制して酸素の拡散耐性を向上させることが知られている。

【0029】

しかしながら、Hf-N結合が650℃程度の低温でほぼ完全に消滅し、Hf-O結合に置き換わる。これは、Hf-N結合の熱処理に対する脆弱さを示すものであり、このような形態での金属酸化物への窒素添加の不利益な点を表している。

【0030】

図4は、従来例に特徴的なHf-N結合の、熱処理に対する脆弱性を示すXPSスペクトルである。図4(a)は堆積直後の膜についてであり、図4(b)は1000℃、30秒間の熱処理後の膜についての結合エネルギーである。図4(a)に示されるように、17.5 eVおよび19.0 eVにHf-O結合のピークが存在し、16.5 eVおよび18.0 eVにHf-N結合のピークが存在する。したがって、堆積直後の膜中にはHf-N結合とHf-O結合とが混在している。

【0031】

1000℃、30秒での熱処理後には、図4(b)に示されるように、Hf-N結合は完全に消滅して、その全てがHf-O結合に置き換わっている。このことから、Hfに結合していたNは、膜外に飛散したと考えられる。膜から窒素原子が飛散する結果、窒素による結晶化抑制の効果は、ほぼ完全に失われることが推測される。

【0032】

こうした問題はHfに限らず、Ti, Zr, 希土類金属などに共通した問題であると考えられる。

【0033】

Hf-N結合とHf-O-N結合とについて、1000℃アニールによる量の

変化を、下記表 1 にまとめる。

【0034】

【表 1】

表 1

Hf/(Hf+Si)	Hf-N(従来)(at%)		Hf-O-N (at%)	
	as-depo.	1000°C	as-depo.	1000°C
33%	8. 6	0	4. 3	1
40%	12. 6	0	3. 9	1. 4
55%	20. 2	0	3. 2	1. 6

【0035】

表 1 に示されるように、Hf-N 結合は 1000°C でアニールを行なうことによりほぼ完全に消滅したのに対し、Hf-O-N 結合に含まれる窒素原子は、最大で 50% 程度の残存率を示す。Hf-O-N の状態の窒素原子は高温工程においても膜中に存在するため、膜の結晶化抑制、不純物拡散耐性などを飛躍的に向上させることが可能である。

【0036】

Hf-O-N 結合における N1s 内殻電子の束縛エネルギーは、良く知られている Si₃N₄ 内の N1s 内殻電子の束縛エネルギーより高いことが確認された。これは、窒素原子に隣接して酸素原子が存在するため、窒素原子の電子が酸素原子に奪われることを考えれば理解できる。N Si₃ との相対的なエネルギー差は、典型的には +2 eV 以上であり、主要な結合成分としては +5 eV 程度であることがわかっている。

【0037】

次に、窒素添加金属シリケートについて、窒素添加 Hf シリケートを例に挙げて説明する。理論的には、窒素添加 Hf シリケート中には SiO₂、Si₃N₄、HfO₂、および HfN の 4 種類の化合物が存在する可能性がある。すでに説明したように、従来の窒素添加 Hf シリケートにおける窒素原子は、その全てが S

i 原子と結合して存在する。Si-N結合は、良く知られているように極めて高い耐熱性を有し、1000℃以上の高温熱処理を施しても材料が分解しないことが実証されている。したがって、従来の窒素添加Hfシリケートにおいては、含有される窒素原子はSi原子のみと結合してSi-N結合を形成し、Hf-N結合は存在しない。

【0038】

耐熱性を高めるためには、膜中の窒素濃度を高くすることが必要とされる。しかしながら、従来の窒素添加Hfシリケート膜においては、窒素原子はSi原子のみと結合するので、窒素濃度が高くなると酸素原子と結合するSi原子が減少することになる。仮に、全てのSi原子が窒素原子と結合したと仮定すると、窒素添加Hfシリケートは、 Si_3N_4 と HfO_2 との混合物となる。この場合、Si原子とHf原子との間には橋渡しをする原子が存在しないため、原理的にこの材料は Si_3N_4 と HfO_2 に相分離した構造を取らざるを得ない。相分離が生じると、ゲート絶縁膜の満たすべき空間的な均一性を確保することが困難となる。

【0039】

窒素や金属の濃度が低い組成範囲であれば、従来の窒素添加HfシリケートにおいてもSi原子が酸素原子と結びつく余地が生じるので、膜の相分離は避けることができる。しかしながら、この場合には適用可能な組成範囲が狭く限定される点で不利益につながる。また、金属-窒素結合を許せば相分離を防ぐことはできるものの、すでに説明したようにこうした構造は耐熱性が弱く、実質的に膜内部での存在を保つことができない。

【0040】

そこで本発明の他の実施形態においては、金属-酸素-窒素結合連鎖、およびシリコン-酸素-窒素結合連鎖の少なくとも一方を含む窒化金属シリケートを半導体装置のゲート絶縁膜として用いることによって、従来の問題点を回避することを可能にした。

【0041】

本発明の実施形態にかかる半導体装置のゲート絶縁膜を構成する窒化金属シリケート中の窒素原子の結合状態を、図5に模式的に示す。図示するように、窒素

原子は、Si 原子や金属原子としての Hf 原子に直接結合するのではなく、間に酸素原子を介して、シリコン-酸素-窒素結合連鎖または金属-酸素-窒素結合連鎖を形成する。

【0042】

これによって、金属-窒素結合あるいはシリコン-窒素結合が存在しなくても、窒化金属シリケート膜中に十分な量の窒素を存在させることが可能となった。この結果、材料相分離の問題は解決され、従来よりも広い組成範囲で窒素添加による材料耐熱性向上効果を得ることができる。

【0043】

なお、従来の窒素添加金属シリケートが耐熱性を保ちうる低金属濃度の組成領域においても、金属-酸素-窒素結合連鎖および／またはシリコン-酸素-窒素結合連鎖の優位性は明らかである。従来の窒素添加金属シリケートにおいては、Si 原子の結合手の多くには窒素原子が配されるために Si₃N₄ 的な物質領域が増えてしまい、SiO₂ 的な領域は相対的に少なくなってしまう。絶縁性や高信頼性といった観点からは、SiO₂ 的な領域の多い方が優れていることは明らかである。金属-酸素-窒素結合連鎖および／またはシリコン-酸素-窒素結合連鎖を含有する窒化金属シリケート膜においては、Si 原子の結合手により多くの酸素を配しつつ、膜中の窒素濃度は高いままに保てるので、膜の絶縁性や長期信頼性といった特性を改善することができる。

【0044】

図6には、シリコン-酸素-窒素結合連鎖を含む窒化金属シリケートにおける結合エネルギーを示す。ここでは、堆積直後の膜についての結果を示してある。98.5 eV 付近に見られる微小なピークは Si 基板に含まれる Si 原子を表わし、102 eV 付近に見られるやや大き目のピークは窒化金属シリケートに含まれる Si の存在を表わす。この2つのピークの差が約 3.4 eV であるので、窒化金属シリケートに含まれる Si 原子には窒素原子および酸素原子の両方が結合していることが確認された。

【0045】

Si-O-N 結合における N1s 内殻電子の束縛エネルギーもまた、上述した H

f-O-N結合の場合と同様に、 Si_3N_4 内のN 1s内殻電子の束縛エネルギーより高いことが確認された。これは、窒素原子に隣接して酸素原子が存在するため、窒素原子の電子が酸素原子に奪われることを考えれば理解できる。 NSi_3 との相対的なエネルギー差は、典型的には+2 eV以上であり、主要な結合成分としては+5 eV程度であることがわかっている。

【0046】

なお、LSI製造工程における熱処理の温度を低下させれば、耐熱性に劣る金属-窒素結合を金属酸窒化膜や窒化金属シリケート膜中に残存させることは可能となる。しかしながら、通常知られているように金属窒化物は、アルミニウムなどの例外を除いてほぼ全てが導電性を有する。したがって、膜の絶縁耐性を著しく劣化させる要因となることはほぼ間違いないといえる。金属-酸素-窒素結合連鎖および／またはシリコン-酸素-窒素結合連鎖を窒化金属シリケート中に含有させることによって、金属-窒素結合に起因した絶縁耐性の低下を避けることが可能となった。

【0047】

以上、Hfを例に挙げて説明したが、Hfと同族元素であるTi, Zrでも同様の効果が得られると考えられる。また、La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, YbおよびLuといったランタノイド金属を含有する金属酸窒化物あるいは窒化金属シリケートの場合も、ほぼ同様の効果が得られると期待される。

【0048】

金属-酸素-窒素結合連鎖を含む金属酸窒化膜、あるいは金属-酸素-窒素結合連鎖および／またはシリコン-酸素-窒素結合連鎖を含む窒化金属シリケート膜に含まれる窒素の濃度は、15原子%以上30原子%以下であることが好ましい。

【0049】

図7は、金属-酸素-窒素結合連鎖および／またはシリコン-酸素-窒素結合連鎖を含む窒素添加Hfシリケート膜の1000℃における耐熱性を試験したX線回折実験の結果である。窒素濃度が0原子%のHfシリケート膜についての結

果も併せて示してあり、この場合には、30 deg、35 deg、50 deg、および60 degに現われた4つのピークから、多量の結晶成分が存在することがわかる。窒素含有量が5原子%になると膜の結晶化は大幅に抑制されるものの、微量な結晶成分が存在することが示されている。これに対して、窒素含有量が16原子%および29原子%の場合は、膜中における結晶は全く検知されなかった。この結果から、結晶化抑制の効果を十分に発揮させるためには、金属-酸素-窒素結合連鎖および/またはシリコン-酸素-窒素結合連鎖を含む窒素添加金属シリケートにおいては、窒素濃度は15原子%以上が好ましいことが確認された。

【0050】

一方、窒素濃度が30原子%を越えた場合には、電氣的絶縁性が若干低下したり膜に微小な歪みが発生することがあった。何等の弊害を生じることなく膜の結晶化を抑制するためには、窒素濃度は15原子%以上30原子%以下の範囲内とすることが望まれる。

【0051】

上述したような特性を備えた金属酸窒化膜または窒化金属シリケート膜は、例えば、金属酸化膜または金属シリケートに700℃～900℃の熱処理を施した後、励起状態の窒素を用いて窒素を添加することによって形成することができる。

【0052】

図8は、Hfシリケート膜に対して励起状態の窒素を曝露して得られた窒素添加Hfシリケート膜における窒素の結合状態を分析したXPSスペクトルである。403～404 eV近傍に存在するピークは、上述した方法により形成された金属-酸素-窒素あるいはシリコン-酸素-窒素結合連鎖を主成分とする窒素の存在を表わしている。金属シリケート膜堆積に引き続いて、700℃～900℃の温度で30秒～30分程度の熱処理を行ない、その後にプラズマ窒化処理を施した。これによって、酸素原子を介して金属原子またはSi原子に結合させて、窒素原子の耐熱性を高めることが可能となった。

【0053】

熱処理温度が700℃未満の場合には、金属シリケートのネットワーク構造が不完全であり、これに励起状態の窒素を曝露して形成される金属-酸素-窒素結合連鎖も、やはり不完全なネットワークの一部であることから、その後の熱処理に耐えることが困難となる。一方、900℃を越えると、金属シリケートは金属酸化物とシリコン酸化物との2つに相分離を起してしまい、これに励起状態の窒素を曝露しても、金属-酸素-窒素結合連鎖およびSi-酸素-窒素結合連鎖を含むものの、空間的には不均質な窒化金属シリケートの形態となってしまう。このようにいずれの場合も、耐熱性の高い金属-酸素-窒素結合連鎖および／またはSi-酸素-窒素結合連鎖を含む均質な窒化金属シリケート膜を形成することができない。

【0054】

なお、図8のXPSスペクトルにおける399 eV付近のピークは、従来の方法により形成されたNSi₃の存在を表わすものである。金属シリケート膜を、熱処理を行なうことなく励起状態の窒素に曝した場合にも、図8のNSi₃に相当する束縛エネルギーの成分が生じる。しかしながら、こうした結合は、すでに説明したように、不完全なネットワーク構造のなかに形成されたNSi₃成分であるために、引き続いて行なわれる熱処理によってアニールアウトしてしまう。

【0055】

励起窒素に曝す前に700℃～900℃で熱処理することによって、十分に耐熱性の高い金属-酸素-窒素結合連鎖および／またはSi-酸素-窒素結合連鎖を形成することが可能となった。

【0056】

金属シリケート膜は、スパッタリング法、CVD法、MBE法、蒸着法、およびレーザーアブレーション法といった任意の手法により堆積することができる。特に、シリケート膜の均質性、不純物元素を低く抑えることが容易であるといった特質を有することから、CVD法により金属シリケート膜を堆積することが好ましい。

【0057】

同様の手法を用いることによって、金属-酸素-窒素結合連鎖を有する金属酸

窒化膜を形成することもできる。この場合には、任意の手法により堆積された金属酸化膜を $700^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ で 30 秒 \sim 30 分程度熱処理し、次いで、励起状態の窒素に曝せばよい。

【0058】

あるいは、金属-酸素-窒素結合連鎖を含む金属酸窒化膜、金属-酸素-窒素結合連鎖および／またはシリコン-酸素-窒素結合連鎖を含む窒化金属シリケート膜は、励起窒素の存在下で CVD 法により形成することもできる。

【0059】

具体的には、金属-酸素-窒素結合連鎖を含むハフニウム酸窒化膜は、原料として $\text{Hf}(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_4$ および酸素ガスを用い、減圧 CVD 装置によって 600°C 程度の基板温度で Si 基板上にハフニウム酸化膜を形成させる工程において励起状態の窒素を存在させて CVD 法によって形成することができる。窒化金属シリケートの場合には、原料として $\text{Hf}(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_4$ および TEOS 、そして酸素ガスを用い、減圧 CVD 装置によって 600°C 程度の基板温度によって Si 基板上にハフニウムシリケート膜を形成する工程において、同様に励起状態の窒素を存在させて CVD 法により形成することができる。

【0060】

CVD 法以外の成膜法では、励起窒素の存在下で堆積したところで、金属-酸素-窒素結合連鎖および／またはシリコン-酸素-窒素結合連鎖を膜中に形成することは困難である。こうした結合連鎖は、励起窒素の存在下での CVD 法によって、初めて形成することが可能となった。

【0061】

なお、金属シリケートの場合には、シリコン-窒素-窒素-シリコン結合連鎖が形成されることがある。シリコン-窒素-窒素-シリコン結合連鎖は、従来の成膜法では形成されないものであるが、励起状態の窒素を利用することによって形成することが可能となった。シリコン-窒素-窒素-シリコン結合連鎖は、通常の Si-N-Si 結合連鎖よりも窒素原子を一つ多く含むため、窒化金属シリケート内の窒素濃度を増加させるといった作用を有し、結果としてシリケートの構造耐熱性を向上させることができる。

【0062】

金属酸窒化膜中の金属-酸素-窒素結合連鎖、あるいは窒化金属シリケートにおける金属-酸素-窒素結合連鎖および／またはシリコン-酸素-窒素結合連鎖は、金属-窒素結合と比較して格段に耐熱性が高いものの、その一方で、やはり有限量が破壊されて膜外に飛散するおそれがある。金属-酸素-窒素結合連鎖および／またはシリコン-酸素-窒素結合連鎖が形成された後に、アニールを行なうことによって膜の欠陥を回復して、金属-酸素-窒素結合連鎖および／またはシリコン-酸素-窒素結合連鎖の生存率を高めることができる。

【0063】

例えば、窒素添加後のゲート絶縁膜に対し、酸素分圧 1×10^{-3} Torr 以下の雰囲気の下、 $700^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ で熱処理を行なうことにより酸化を避けることができる。あるいは、ゲート絶縁膜に窒素を添加した後、大気雰囲気に膜を曝露することなくゲート電極を堆積することも望ましい。ゲート電極で覆われているので、引き続いて $700^{\circ}\text{C} \sim 1100^{\circ}\text{C}$ の高温熱処理により、窒素の結合状態の存在率を高めることができる。

【0064】

なお、特開 2002-314067 には、金属窒化膜を低温酸化して得られる金属酸窒化膜が記載されている。膜中の窒素が金属-酸素-窒素結合連鎖の形態をとることが、この文献中に図示されているものの、酸素と窒素との間の結合が模式的に点線で示されているのは、この構造が熱処理に対して弱いことを示している。この文献では、製造方法として金属窒化膜の低温酸化という手法を採用しているため、先に説明したような不完全なネットワーク構造の中の金属-酸素-窒素結合しか形成することができない。本発明は、このような従来の問題を製造方法の工夫により解決した。

【0065】

以上のように、本発明の実施形態によれば、金属-酸素-窒素結合連鎖および／またはシリコン-酸素-窒素結合連鎖という結合が、金属酸窒化膜または窒化金属シリケート膜中に存在するので、高い窒素濃度を維持するとともに、ゲート絶縁膜の性能に悪影響を及ぼす金属-窒素結合を膜から排除することを可能

能となった。

【0066】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照して本発の実施形態にかかるMISFET (Metal-Insulator-Semiconductor Field Effect Transistor) およびその製造方法を説明する。本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、種々工夫して実施することができる。

【0067】

図9は、本発明の一実施形態にかかる半導体装置の断面図である。

【0068】

図示する半導体装置においては、基板1上にゲート絶縁膜6を介してゲート電極7が配置されている。基板1としては、SiおよびGeの少なくとも一方からなる基板を用いることができ、ここではシリコン基板を用いた。シリコン基板1内のゲート絶縁膜6を挟む位置には、高濃度不純物拡散領域からなるソース/ドレイン拡散領域4が形成され、これらによってMOSトランジスタが構成される。

【0069】

ゲート絶縁膜6は、すでに説明したような金属-酸素-窒素結合連鎖を含む金属酸窒化膜、あるいは金属-酸素-窒素結合連鎖および/またはシリコン-酸素-窒素結合連鎖を含む窒化金属シリケートから構成される。

【0070】

一例として、ゲート絶縁膜として窒素添加Hfシリケートを用いた場合を述べる。

【0071】

まず、常法によりシリコン基板1上に素子分離領域2を形成した後、ウェハ全面にゲート絶縁膜6を堆積した。ここでは、励起状態の窒素の存在下、CVD法により窒素添加Hfシリケート膜を形成した。具体的には、Hf (OC(CH₃)₃)₄およびTEOS、そして酸素ガスを用い、減圧CVD装置によって600℃程度の基板温度によってSi基板上にHfシリケートを形成する工程において

、プラズマ放電により形成された励起状態の窒素を成膜装置内に曝露することにより形成した。この際、励起状態窒素の供給量あるいはHfシリケートの堆積速度を変化させることによって、膜中の窒素濃度を制御することができる。

【0072】

また、Hf原料とSi原料の供給比を変化させることによって、絶縁膜のHf/Si組成を制御することができる。ここでは、(Hf/(Hf+Si))の比が50%となるようなHTB/TEOS/O₂の原料供給比を用い、これに加えて膜中窒素濃度が20原子%となるように励起窒素を供給して、ゲート絶縁膜6としての窒素添加Hfシリケートを成膜した。堆積時の装置内真空度は1 Torrであった。

【0073】

得られた窒素添加Hfシリケート膜における窒素の結合状態は、図2に示したように、良く知られたSi₃N₄膜のN1s内殻電子の束縛エネルギーよりも高い束縛エネルギーを有する結合が多く含まれていた。こうした結合状態の窒素は、既に説明したように1000℃熱処理にも耐えることができ、膜の結晶化および不純物拡散耐性を各段に向上させる。

【0074】

本実施例はHfシリケートに関するものであるが、Hf以外にもZr、Ti、希土類等、他の金属シリケートに関しても効果があり、またシリコンを含まない金属酸窒化膜に関しても同様の効果を発揮する。

【0075】

窒素添加Hfシリケートの成膜および後熱処理に引き続いて、常法によりゲート電極7を堆積する。例えば、減圧CVD法による多結晶Siあるいは多結晶SiGe堆積、あるいはCVD法によるTiNなどの高融点金属窒化物を堆積して、ゲート電極7を形成することができる。

【0076】

次いで、ゲート電極7およびゲート絶縁膜6を常法により加工した後、浅い接合4、SiNなどからなるゲート側壁8、深い接合3、およびサリサイド5を形成して、図7に示すような構造の半導体装置が得られる。

【0077】

こうして得られた半導体装置においては、ゲート絶縁膜6中には、導電性を示すHf-N結合は全く存在せず、金属-酸素-窒素結合連鎖および／またはシリコン-酸素-窒素結合連鎖の存在が確認された。窒化金属シリケート膜中におけるHfの量($Hf / (Si + Hf)$)は50%程度と高く、また窒素濃度は20原子%程度であった。十分な量の窒素原子が含まれているので、窒化金属シリケート膜は結晶化が抑制される。しかも、Hf-N結合が存在しないので、ゲート絶縁膜6は高い絶縁性を維持することができる。

【0078】

【発明の効果】

以上詳述したように本発明によれば、絶縁性に優れ、高濃度で金属を含有しても結晶化を抑制可能な金属酸窒化膜または窒化金属シリケートからなるゲート絶縁膜を具備したMISFET型電界効果トランジスタを有する半導体装置、およびその製造方法が提供される。

【0079】

本発明により、従来よりも金属濃度の高い耐熱性High- κ 絶縁膜を形成することができ、絶縁膜容量増加などの点で高性能化を図ることが可能となる。本発明は、高速で低消費電力な先端シリコンCMOSデバイス実用化に大きく貢献し、その工業的価値は絶大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の一実施形態にかかる半導体装置のゲート絶縁膜を構成する元素の結合状態を示す模式図。

【図2】

本発明の一実施形態にかかる半導体装置のゲート絶縁膜に含まれる窒素のアニール耐性を示す実験結果。

【図3】

従来法の半導体装置のゲート絶縁膜における元素の結合状態を示す模式図。

【図4】

従来の半導体装置のゲート絶縁膜に含まれる窒素のアニール耐性を示す実験結果。

【図 5】

本発明の他の実施形態にかかる半導体装置のゲート絶縁膜を構成する元素の結合状態を示す模式図。

【図 6】

窒化金属シリケートの XPS スペクトル。

【図 7】

ゲート絶縁膜中に含有される窒素濃度の影響を表わす X 線回折結果。

【図 8】

窒化金属シリケートにおける窒素結合状態を示す XPS スペクトル。

【図 9】

本発明の一実施形態にかかる MOSFET の断面模式図。

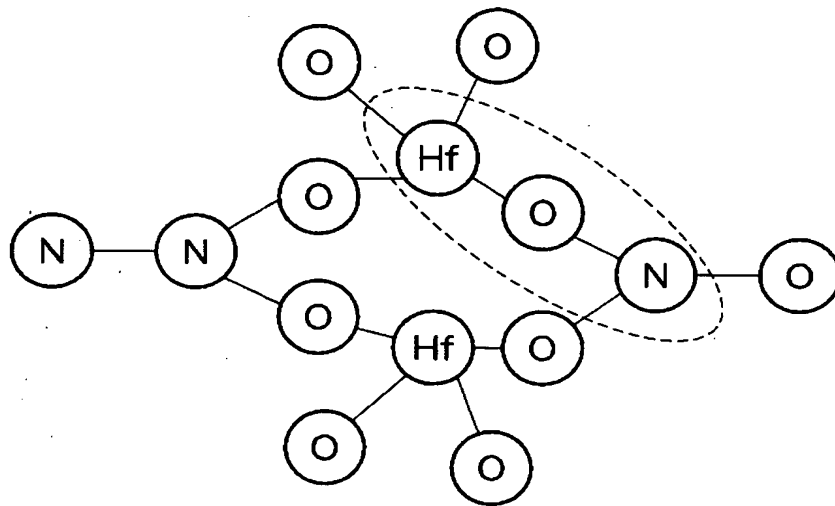
【符号の説明】

- 1…基板
- 2…素子分離領域
- 3…深い拡散層
- 4…浅い拡散層
- 5…サリサイド
- 6…ゲート絶縁膜
- 7…ゲート電極
- 8…ゲート側壁

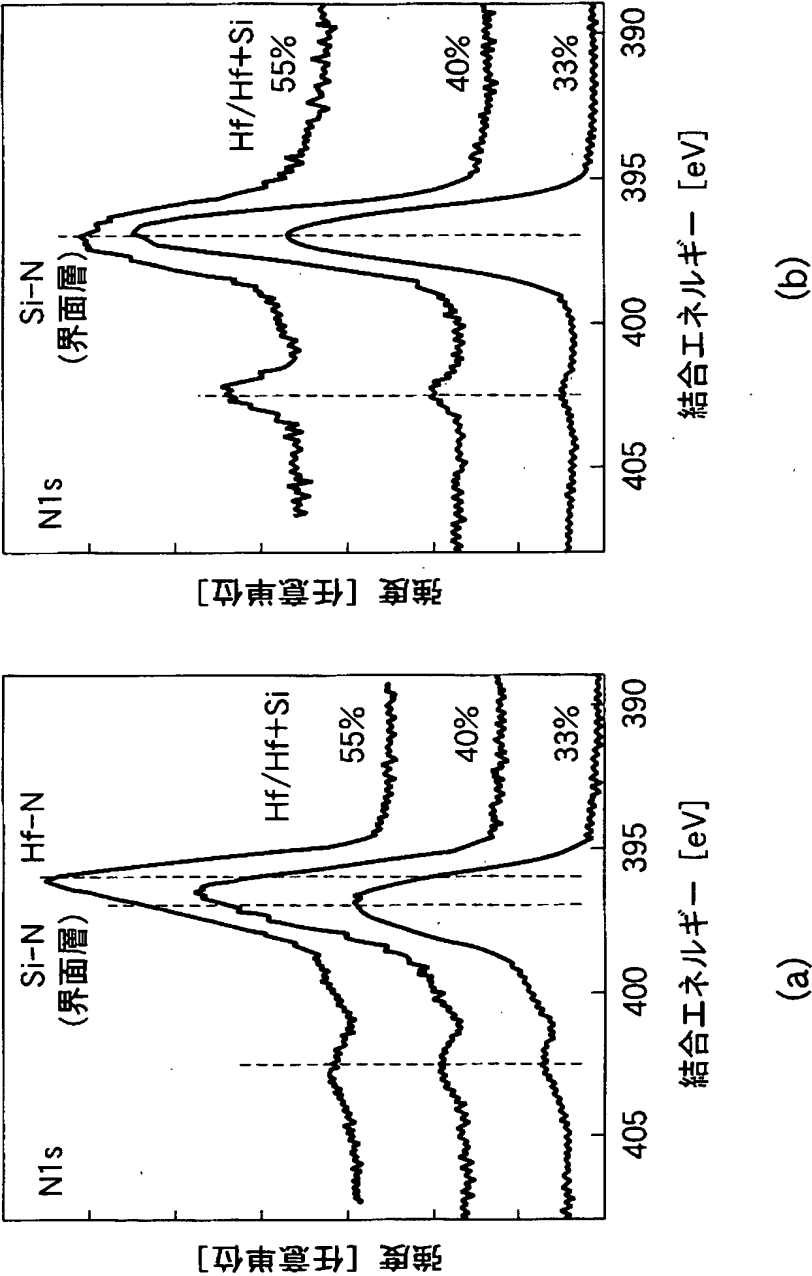
【書類名】

図面

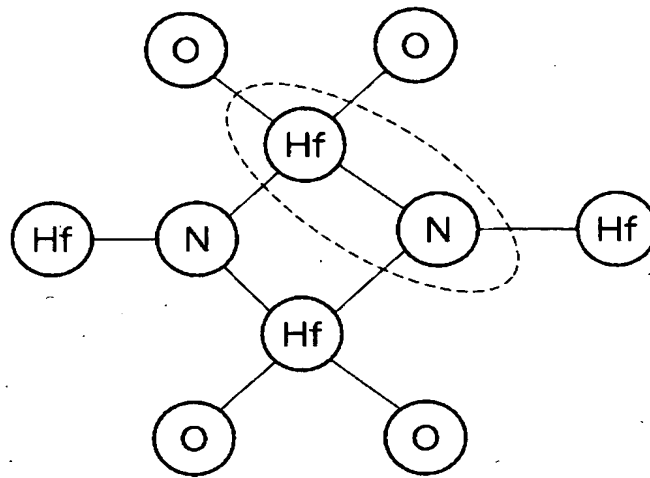
【図 1】



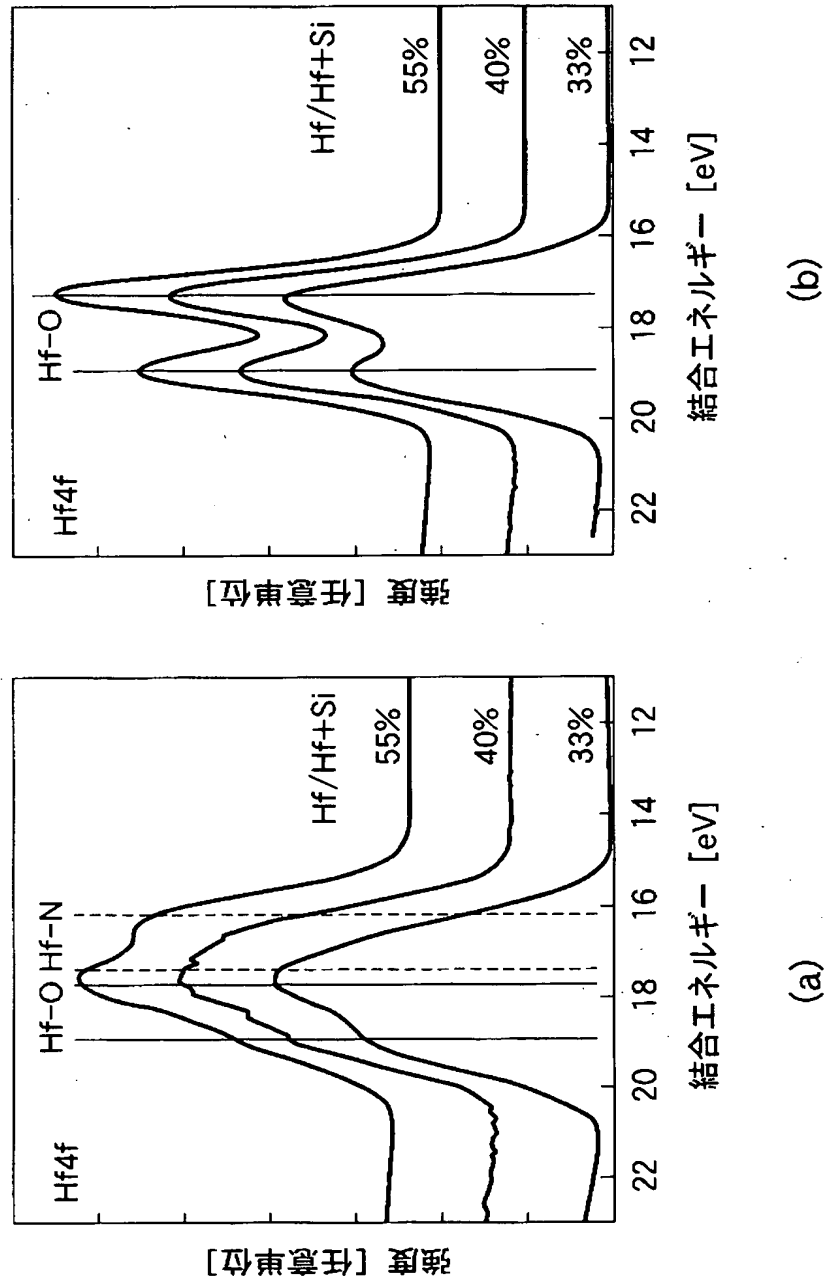
【図 2】



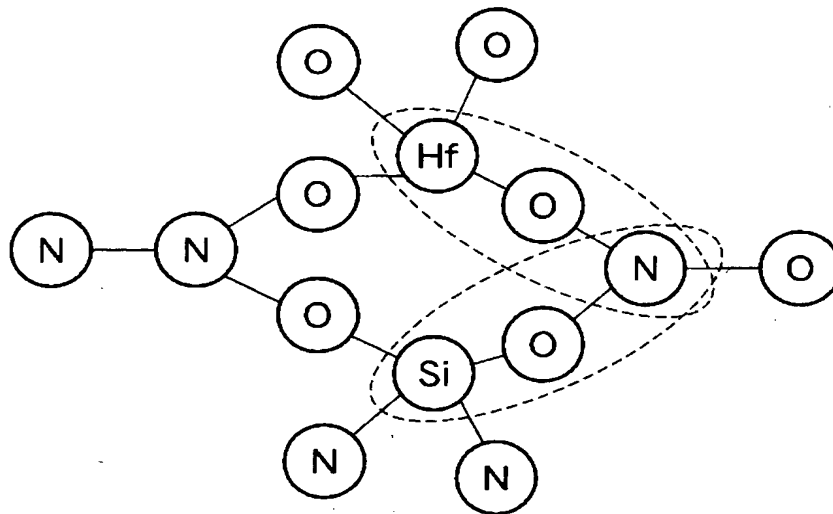
【図 3】



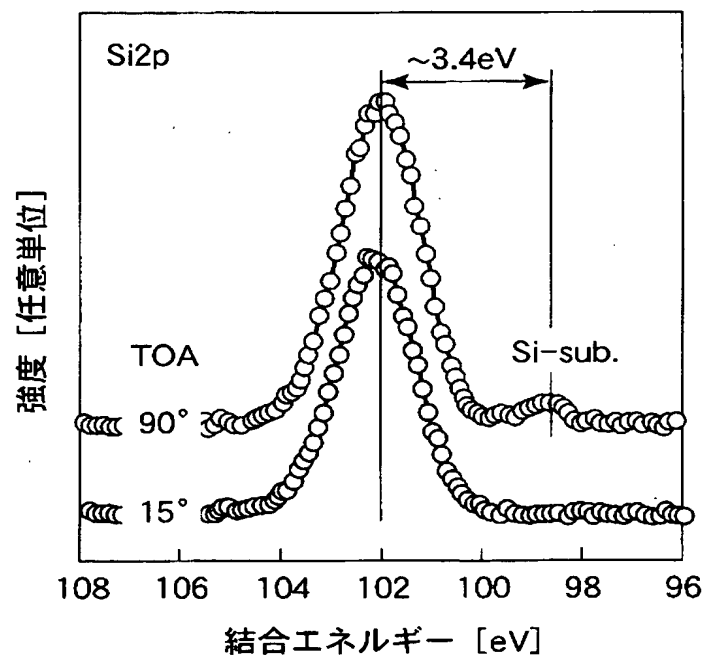
【図 4】



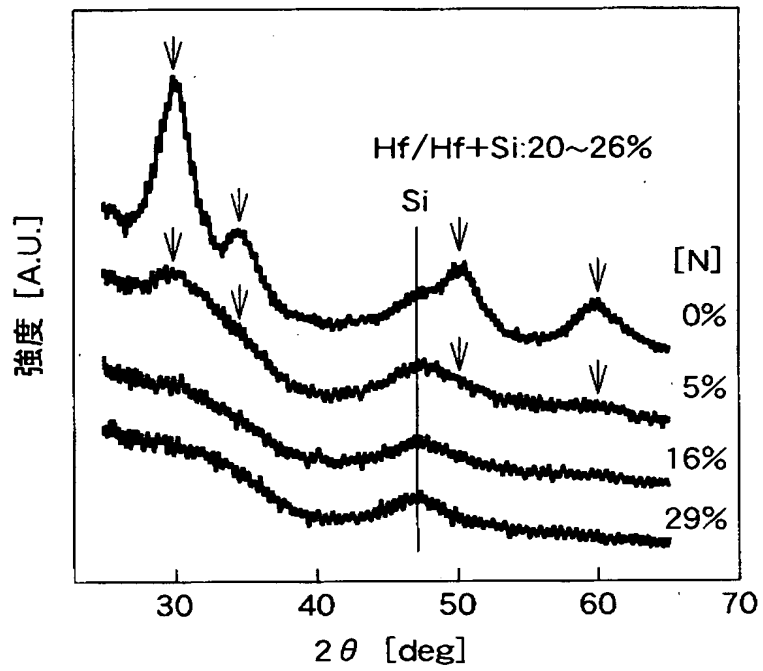
【図 5】



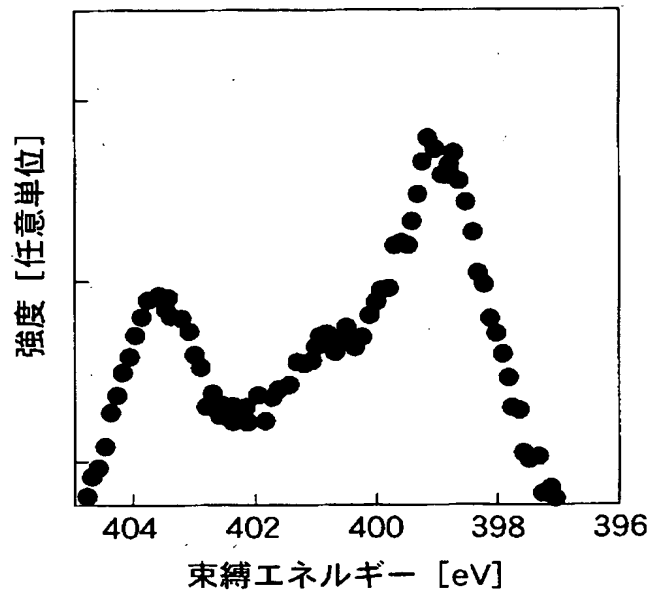
【図 6】



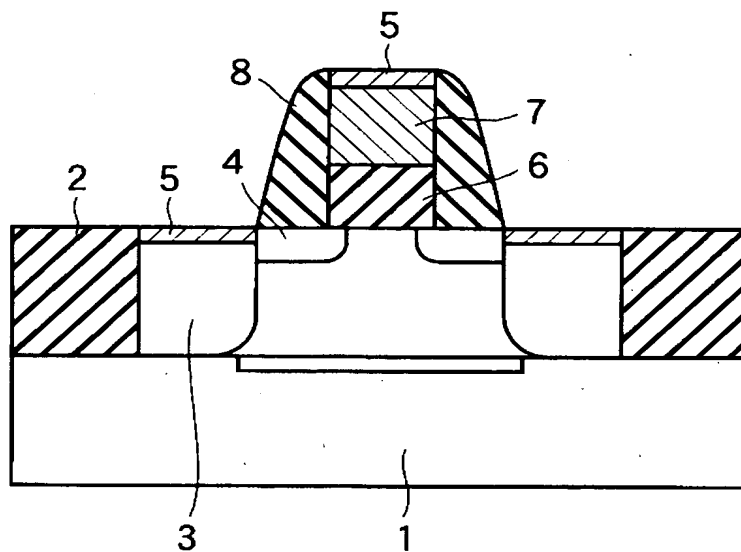
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 絶縁性に優れ、高濃度で金属を含有しても結晶化を抑制可能な金属酸窒化膜または窒化金属シリケートからなるゲート絶縁膜を具備したMISFET型電界効果トランジスタを有する半導体装置を提供する。

【解決手段】 基板（１）、および、前記基板に形成されたソース・ドレイン領域（４）と、ゲート絶縁膜（６）を介して前記基板上に形成されたゲート電極（７）とを含むMISFETを具備する半導体装置である。前記ゲート絶縁膜は、金属－酸素－窒素結合連鎖を含有する金属酸窒化膜、あるいは金属－酸素－窒素結合連鎖およびシリコン－酸素－窒素結合連鎖の少なくとも一方を含有する窒化金属シリケート膜からなることを特徴とする。

【選択図】 図 9

特願 2 0 0 2 - 3 5 3 9 6 4

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 0 7 8]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 7 月 2 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号

氏 名

株式会社東芝